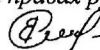


0-7'73580

На правах рукописи



РУХЛЯ ЕКАТЕРИНА ГЕННАДЬЕВНА

**ОСОБЕННОСТИ КРЕЙЗИНГА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В РАСТВОРАХ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения,
химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2008

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор химических наук, академик РАН
Бакеев Николай Филиппович

кандидат химических наук, доцент
Ярышева Лариса Михайловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, чл. – корр. РАН
Куличихин Валерий Григорьевич

доктор химических наук, профессор
Папков Владимир Сергеевич

Ведущая организация: **Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН**

Защита состоится «24» декабря 2008 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр.3, Химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета Московского государственного университета имени М.В.

Автореферат разослан «24» ноября 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000552222

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Долгова А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Холодная вытяжка полимеров в жидких адсорбционно-активных средах (ААС) сопровождается образованием и развитием множества крейзов, обладающих высокодисперсной фибриллярно-пористой структурой с размерами пор и фибрилл порядка 10 нм. Для понимания явления крейзинга как вида пластической деформации полимеров важными являются исследования, направленные на определение взаимосвязи между условиями деформирования полимера и природой жидкой среды. В настоящее время разработаны теории, описывающие механизм крейзинга, и определены параметры фибриллярно - пористой структуры крейзов в условиях, когда в качестве среды использовали разнообразные низкомолекулярные жидкости, являющиеся ААС по отношению к деформируемым полимерам. Установлено, что скорость транспорта жидкости в вершину крейза определяет их скорость развития и контролирует саму возможность деформации полимера по механизму крейзинга.

К началу данной работы отсутствовали данные о возможности деформирования полимеров по механизму крейзинга в растворах высокомолекулярных соединений, поскольку полагали, что высокая вязкость полимерных растворов и соизмеримость размеров макромолекулярных клубков с размерами пор крейзованного полимера делают этот процесс маловероятным. Однако уже в начале работы нами было установлено, что деформирование полимеров в растворах гибкоцепных полимеров по механизму крейзинга возможно, и оно сопровождается проникновением макромолекул в пористую структуру крейзов. Необходимо отметить, что вопросы транспорта полимеров в нанопористые материалы в «затрудненных условиях», когда размеры макромолекул соизмеримы с размерами пор, представляют большой интерес для многих областей науки, связанных с диффузией, течением, адсорбцией и разделением веществ. В большей степени для таких систем исследованы процессы, связанные с диффузией макромолекул, в то время как моделирование течения полимеров в нанопористые материалы столь малого размера является более сложной задачей. Крейзинг полимеров в адсорбционно-активных средах является одним из методов введения в полимеры различных веществ и актуальной проблемой является выявление особенностей его развития в присутствии высокомолекулярных соединений.

Цель работы.

Целью работы явилось установление закономерностей крейзинга полимеров в растворах высокомолекулярных соединений.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- определить параметры пористой структуры матричного полимера, деформируемого в ААС по механизму крейзинга;
- изучить эффективность крейзинга полимеров в жидких олигомерах и в растворах высокомолекулярных соединений;
- исследовать возможность вхождения макромолекул в пористую структуру крейзов непосредственно в процессе деформации полимеров в растворах высокомолекулярных соединений;
- изучить влияние условий деформирования, молекулярной массы и концентрации полимера в ААС на процесс введения его в пористую структуру крейзов;
- оценить возможности крейзинга как универсального метода получения новых видов полимер-полимерных смесей.

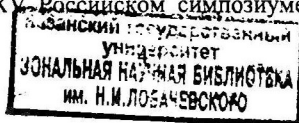
Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые исследован крейзинг полимеров в жидких олигомерах и растворах высокомолекулярных соединений. Установлено, что макромолекулы гибкоцепных полимеров способны проникать в нанопористую структуру крейзов непосредственно в процессе деформации. Определены условия деформирования для введения высокомолекулярных соединений в пористую структуру крейзов и описаны особенности крейзинга полимеров в присутствии высокомолекулярных соединений.

Практическая значимость работы.

Постановка данной работы представляет практический интерес в связи с возможным использованием крейзинга как нового универсального метода получения широкого круга несовместимых полимерных смесей с высокой степенью дисперсности компонентов.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на Микросимпозиуме «Структура и динамика полу - организационных макромолекулярных систем» (Прага 2006 г.), на IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва 2007 г.), на XV Российском симпозиуме по растровой электронной



микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Москва 2007 г.), на конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем» (Карачарово в 2007), на симпозиуме «Направления в нанонауке» (Кластер-Ирзи 2007 г.), на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, (Москва 2007 г.), на 13 Международной конференции полимерных материалов (Халле 2008 г), на I Международной конференции «Фундаментальные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль 2008 г.).

Публикации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 14 печатных работах, включая 4 статьи в отечественных журналах, 1 в зарубежном журнале и 9 тезисов российских и международных конференций, список которых приведен в автореферате.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 основных глав, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 115 страницах, включая 22 рисунка и 6 таблиц. Список литературы состоит из 140 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы и указаны ее цель и задачи.

Литературный обзор посвящен рассмотрению основных аспектов крейзинга полимеров в ААС, а также закономерностей транспорта и адсорбции полимеров в пористых материалах. Анализ литературных данных позволил сформулировать цель работы и определить экспериментальные подходы для ее решения.

При выборе **объектов исследования** в качестве исходных полимерных матриц были выбраны два полимера – ПЭТФ и ПЭВП, деформируемые по различным механизмам крейзинга: классическому и делокализованному. Это позволило получать материалы с различной морфологией и различными параметрами пористой структуры. В качестве полимеров, проникающих в нанопористую структуру крейзов, были выбраны полимеры с узким м.м. распределением и значительно отличающиеся по химической природе от ПЭТФ и ПЭВП - гидрофильные полиэтиленгликоль (ПЭГ), полиэтиленоксид (ПЭО), полипропиленгликоль (ППГ) и поливинилпирролидон (ПВП).

В методах исследования описаны методики деформирования полимеров в жидких олигомерах и в растворах высокомолекулярных соединений и физико-химические методы, использованные для исследования молекулярных параметров изученных полимеров и их растворов, а также структуры крейзов полимеров и полученных смесей: сканирующая электронная микроскопия, динамометрия, динамическое светорассеяние, капиллярная вискозиметрия, проницаемость жидкостей под действием градиента давления.

Полученные автором **результаты и их обсуждение** представлены в виде двух основных частей, посвященных рассмотрению особенностей крейзинга полимеров в присутствии олигомеров и высокомолекулярных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Особенности крейзинга ПЭТФ и ПЭВП в среде олигомеров ПЭГ и ППГ.

В данной части работы были исследованы особенности крейзинга ПЭТФ и ПЭВП в жидких олигомерах полиэтиленгликоля с молекулярной массой 400 (ПЭГ400) и полипропиленгликоля с молекулярной массой 400 и 3000 (ППГ400 и ППГ3000). В отличие от типичных ААС, используемых для деформирования стеклообразных и кристаллических полимеров по механизму крейзинга, эти жидкости обладают высокой вязкостью. Вязкость ПЭГ 400 и ППГ 3000 составляет 90 и 630 спз (при 25 °С) соответственно, что значительно превышает вязкость используемых ранее ААС. Способность жидкостей изменять механизм деформации полимера по сравнению с вытяжкой на воздухе и эффективность крейзинга в этих средах оценивали на основании данных по механическому поведению полимеров при вытяжке в среде и данных по изменению пористости деформированных образцов.

Рассмотрим особенности деформирования ПЭТФ в среде жидких олигомеров. Хорошо известно, что деформирование ПЭТФ в ААС осуществляется по механизму классического локализованного крейзинга и сопровождается образованием большого числа крейзов. Зарождение и развитие большого числа крейзов наблюдается и при деформировании ПЭТФ в среде жидких олигомеров, что свидетельствует о развитии деформации по механизму классического крейзинга.

На рис. 1 представлены динамометрические кривые растяжения ПЭТФ на воздухе, в ПЭГ, ППГ и в одной из типичных ААС (изопропанол) при скорости растяжения 2,0 мм/мин. Можно видеть что, деформирование ПЭТФ в ПЭГ и ППГ

сопровождается снижением напряжения вытяжки, аналогично деформированию полимеров по механизму классического крейзинга в типичных ААС.

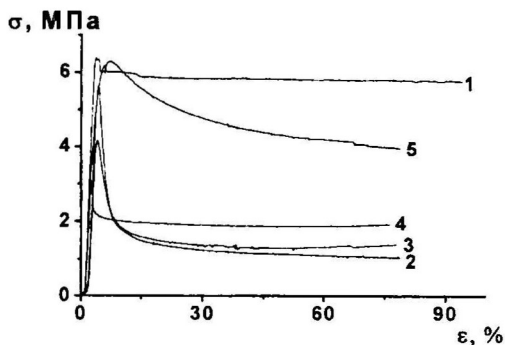


Рис. 1. Динамометрические кривые растяжения ПЭТФ на воздухе (1), в ПЭГ400 (2), в ППГ400 (3), в изопропанол (4), в ППГ3000 (5).

Как видно из приведенных данных, динамометрические кривые растяжения ПЭТФ в ПЭГ400 и ППГ400 близки динамометрической кривой растяжения полимера при вытяжке в типичной ААС - изопропанол. Это означает, что эффективность крейзинга ПЭТФ в ПЭГ400 и ППГ400, оцениваемая как снижение напряжения вытяжки в среде по сравнению с напряжением вытяжки на воздухе, близка эффективности крейзинга полимера при вытяжке в типичной ААС. Для ППГ3000 снижение напряжения вытяжки не столь ярко выражено. Очевидно, это связано со значительным увеличением вязкости среды, что создает кинетические затруднения для ее активного проникновения в структуру развивающихся крейзов.

Наиболее ярко кинетические затруднения в процессе деформации полимеров в жидких средах, связанные со скоростью транспорта жидкости, проявляются при изучении механических характеристик в широком диапазоне скоростей растяжения. На рис. 2 представлены динамометрические кривые растяжения ПЭТФ в среде ПЭГ400 при деформировании с различными скоростями.

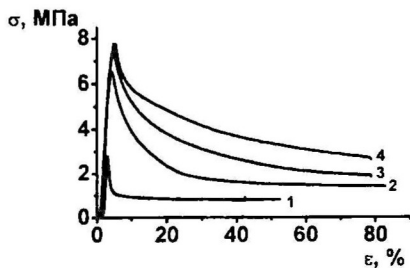


Рис. 2. Динамометрические кривые растяжения ПЭТФ в ПЭГ400 с различными скоростями деформирования: 0,2 (1), 5,4 (2), 10,0 (3) и 20,0 мм/мин (4).

При малых скоростях деформирования динамометрические кривые растяжения имеют обычный вид – прямолинейный начальный участок, предел вынужденной эластичности и четко выраженную область плато. С увеличением скорости деформирования основные изменения наблюдаются в характере выхода динамометрических кривых на плато. При увеличении скорости растяжения напряжение после предела вынужденной эластичности снижается не так резко и переход к стационарному напряжению деформации сдвигается в область больших степеней вытяжки. Подобное изменение динамометрических кривых характерно для деформирования ПЭТФ в ААС и связано с эффектом, получившим название эффекта множественности.

Итак, механическое поведение ПЭТФ в высоковязких жидкостях, таких как ПЭГ и ППГ, описывается теми же закономерностями, что и при вытяжке в типичных ААС. Иными словами, жидкие высокомолекулярные соединения также можно рассматривать как типичные ААС, но их высокая вязкость заметно влияет на скоростные зависимости наблюдаемых механических характеристик.

Особый интерес для характеристики крейзинга полимеров в ААС представляют данные по пористости пленок в процессе их растяжения в среде, поскольку они позволяют не только судить о механизме вытяжки, но и дают представление об эффективности крейзинга для создания нанопористой структуры и введения в полимер различных веществ.

На рис. 3 представлены зависимости пористости (W) пленок ПЭТФ от степени вытяжки полимера в различных средах. Кривая 1 отражает теоретически определенную зависимость пористости от степени вытяжки полимера по механизму крейзинга в предположении, что вся деформация реализуется путем увеличения объема пленок (т.е. путем развития пористости). Кривые 3-5 соответствуют экспериментально определенной зависимости пористости ПЭТФ при вытяжке соответственно в ПЭГ400, ППГ400, и ППГ3000. Для сравнения на этом же рисунке (кривая 2) приведена зависимость пористости ПЭТФ от его степени вытяжки для типичной ААС (изопропанол). Как видно из представленных данных, величина пористости возрастает с увеличением степени вытяжки ПЭТФ во всех средах. Экспериментально определенные зависимости пористости от степени вытяжки полимера в ПЭГ и ППГ, в области малых деформаций (до 100%) практически совпадают с данными по пористости при растяжении ПЭТФ в типичной ААС и теоретически вычисленными значениями в предположении идеального крейзинга. Однако при больших степенях вытяжки полимера в среде наблюдаются заметные

различия между теоретической и экспериментальными кривыми пористости в жидкостях различной вязкости.

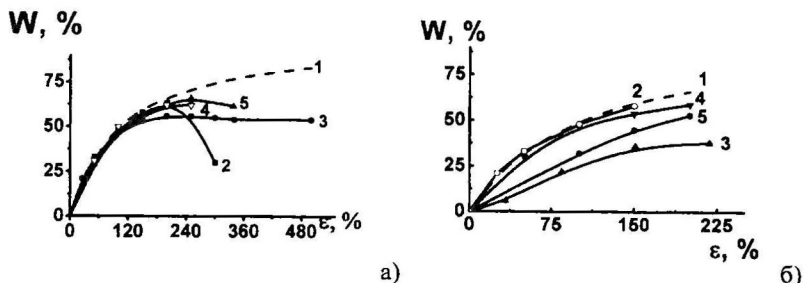


Рис. 3. Зависимость пористости (W) от степени вытяжки (ϵ) ПЭТФ (а) и ПЭВП (б) в ААС: теоретически вычисленная зависимость (1), вытяжка в изопропанол (2), ПЭГ400 (3), ППГ400 (4), ППГ3000 (5).

Деформирование ПЭТФ в изопропанол, сопровождается резким снижением пористости в области деформаций более 200%. Подобное уменьшение пористости характерно для вытяжки полимеров в типичных ААС и связано с протеканием коагуляционных процессов в крейзах. При вытяжке ПЭТФ в ПЭГ и ППГ также наблюдается снижение пористости в области больших деформаций по сравнению с теоретически вычисленными значениями. Однако эти изменения значительно меньше по величине, чем в изопропанол. Это означает, что высоковязкие жидкости (ПЭГ и ППГ) способны в большей степени стабилизировать высокодисперсную пористую структуру крейзов.

Итак, ПЭГ и ППГ являются эффективными ААС по отношению к ПЭТФ и деформация полимера в них, протекающая по механизму классического крейзинга, позволяет получать материалы с высокой пористостью, а соответственно и с высоким содержанием олигомерного компонента.

Рассмотрим, как происходит вытяжка ПЭВП в среде тех же олигомеров (ПЭГ и ППГ). ПЭВП является кристаллическим полимером и его растяжение в ААС происходит по механизму делокализованного крейзинга. В этом случае деформирование полимера осуществляется однородно по всему объему образца, и образования отдельных крейзов не наблюдается. Не удастся судить о механизме деформации ПЭВП и на основании исследований механического поведения полимера, так как не наблюдается заметного снижения напряжения при его вытяжке в ПЭГ и ППГ по сравнению с растяжением на воздухе. Вследствие этого о механизме

деформации ПЭВП в ПЭГ и ППГ судили по характеру изменения пористости пленок в процессе растяжения, поскольку увеличение объема пленок в процессе вытяжки должно свидетельствовать о деформировании полимера по механизму крейзинга.

Экспериментальные данные по пористости ПЭВП сопоставляли с теоретически вычисленной зависимостью пористости от степени вытяжки полимера по механизму крейзинга (рис. 36). Как видно из представленных данных, при деформировании ПЭВП в среде ПЭГ400, ППГ400 и ППГ3000 вытяжка сопровождается значительным возрастанием пористости (кривые 3-5). Это свидетельствует о том, что ПЭГ400, ППГ400 и ППГ3000 являются эффективными ААС по отношению к ПЭВП и его деформирование осуществляется по механизму крейзинга. В результате вытяжки ПЭВП получены материалы с высокой пористостью, а соответственно и с высоким содержанием олигомерного компонента.

Итак, жидкие высокомолекулярные соединения оказываются крейзующими агентами как для ПЭТФ, так и для ПЭВП, деформируемых соответственно по механизму классического и делокализованного крейзинга и их проникновение в крейзованную полимерную матрицу осуществляется достаточно эффективно. В результате простого растяжения полимеров в среде указанных соединений удастся таким образом получить высокодисперсные дифильные смеси несовместимых компонентов: ПЭТФ и ПЭВП, с одной стороны и ПЭГ и ППГ – с другой.

Поскольку вытяжку осуществляли в олигомерах находящихся в жидком агрегатном состоянии, данные по пористости, полученные в процессе растяжения полимера в среде, характеризуют состав получаемых смесей. Однако известно, что после освобождения полимерных пленок, деформированных в ААС по механизму крейзинга, из зажимов растягивающего устройства наблюдается их усадка, снижение пористости и частичное или полное выделение среды из структуры крейзов. В связи с этим была изучена стабильность во времени пленок ПЭТФ и ПЭВП, деформированных в ПЭГ и ППГ и находящихся в свободном состоянии. Были выбраны такие условия растяжения, при которых ПЭТФ и ПЭВП имеют близкие значения пористости (100% для ПЭТФ и 200% для ПЭВП), а значит и содержание второго компонента в смеси одинаково. Стабильность деформированных образцов в течение длительного времени (8 месяцев) оценивали по изменению пористости, а также по изменению содержания жидкого компонента (ПЭГ или ППГ) в смеси. Было установлено, что деформирование ПЭТФ и ПЭВП в ПЭГ и ППГ сопровождается не только значительным увеличением пористости, но и является простым способом

получения стабильных во времени олигомер-полимерных смесей. Содержание второго компонента (ПЭГ, ППГ) в смеси достигает 25-45%.

Итак, впервые установлено, что олигомеры, находящиеся в жидком агрегатном состоянии (ПЭГ, ППГ), являются ААС по отношению к ПЭТФ и ПЭВП и способствуют развитию деформации указанных полимеров по механизму классического и делокализованного крейзинга. Особенности крейзинга ПЭТФ в присутствии олигомеров проявляются в заметном влиянии их вязкости на скоростные зависимости развития крейзов. Отмечено стабилизирующее влияние олигомеров на высокодисперсную фибриллярно-пористую структуру крейзов ПЭТФ.

2. Особенности крейзинга ПЭТФ в растворах высокомолекулярного ПЭО.

В предыдущем разделе работы было показано, что олигомеры м.м. вплоть до 3000 способны проникать в пористую структуру крейзов при деформировании ПЭТФ и ПЭВП по механизму крейзинга и возможно получение олигомер-полимерных смесей в результате прямой вытяжки одного полимера в среде другого. Представляло интерес выяснить, способны ли макромолекулы более высокой молекулярной массы проникать в пористую структуру крейзов непосредственно в процессе вытяжки, и каковы условия такого проникновения? В качестве основных объектов исследования был выбран ПЭТФ, особенности деформирования которого в ААС по механизму крейзинга хорошо изучены и полиэтиленоксиды (ПЭО) различной молекулярной массы (от 40 тыс. до 1 млн.), имеющие узкое молекулярно-массовое распределение (не более 1,1).

Полиэтиленоксиды высокой молекулярной массы являются твердыми веществами при комнатной температуре и для их введения в полимеры по методу крейзинга, который может быть реализован только в присутствии жидкой среды, были использованы их растворы. Деформирование ПЭТФ проводили в растворах ПЭО в смесях этанол - вода в соотношении 7,5:1 по объему. Оказалось, что вытяжка ПЭТФ в этанол-водных растворах ПЭО сопровождается возникновением и развитием множества крейзов, что прямо свидетельствует о развитии деформации по механизму классического крейзинга.

На рис. 4 представлена зависимость содержания ПЭО м.м. 40 тыс. в ПЭТФ от концентрации полимера в растворе. Увеличение концентрации полимера в растворе приводит к возрастанию содержания ПЭО в крейзованном ПЭТФ. Полученные данные позволяют сделать два важных заключения. Во-первых, как видно из представленных

данных, макромолекулы ПЭО способны проникать в пористую структуру крейзов непосредственно в процессе вытяжки ПЭТФ в среде.

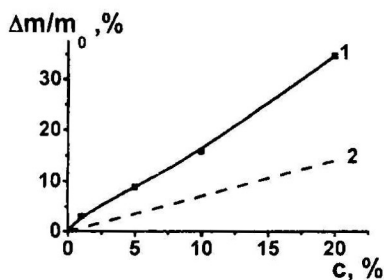


Рис. 4. Зависимость содержания ПЭО ($\Delta m/m_0$) м.м. 40 тыс. (1) в ПЭТФ, деформируемом со скоростью 6 мм/мин на 100%, от концентрации полимера в растворе (с). Прямая 2 соответствует теоретическому содержанию ПЭО при заполнении пористой структуры ПЭТФ раствором полимера той же концентрации, что и в объеме.

Возможность введения высокомолекулярных соединений в ПЭТФ методом крейзинга была показана и для ПЭО более высокой молекулярной массы (100 тыс., 400 тыс. и 1 млн.). На рис. 5 приведены микрофотографии хрупких сколов образцов ПЭТФ, деформированных в этанол-водных растворах - чистом (а) и с добавлением ПЭО 1млн. (б), полученных с помощью электронной микроскопии. Вытяжка ПЭТФ в чистой ААС и в растворе ПЭО сопровождается образованием большого числа крейзов прорастающих через поперечное сечение образца в направлении перпендикулярном оси вытяжки. На микрофотографиях ПЭТФ деформированного в ААС отчетливо видны отдельные крейзы с характерной фибриллярно-пористой структурой, содержащей большое количество микропустот. В то же время крейзинг полимера в растворе ПЭО приводит к получению структуры, в которой большая часть крейзов не содержит каких-либо микропустот. Поскольку независимо измеренная пористость ПЭТФ деформированного в чистой ААС и деформированного в растворе ПЭО в ААС одинаковы, можно заключить, что в последнем случае поры в крейзованном полимере действительно заполнены ПЭО. Таким образом, данные электронно-микроскопических исследований прямо свидетельствуют о том, что в процессе деформации ПЭТФ в растворе ПЭО происходит проникновение последнего в пористую структуру крейзов.

Второе важное заключение относится к количеству ПЭО «захваченного» ПЭТФ в процессе вытяжки. На рис. 4 (прямая 2) представлена зависимость, характеризующая содержание ПЭО в крейзованном ПЭТФ в предположении, что пористая структура крейзов полностью заполнена окружающим раствором, т.е., концентрация ПЭО в порах та же, что и в растворе, в котором проводили вытяжку. Хорошо видно, что содержание ПЭО в порах крейзованного полимера оказывается выше, чем в окружающем растворе во всем исследованном диапазоне концентраций.

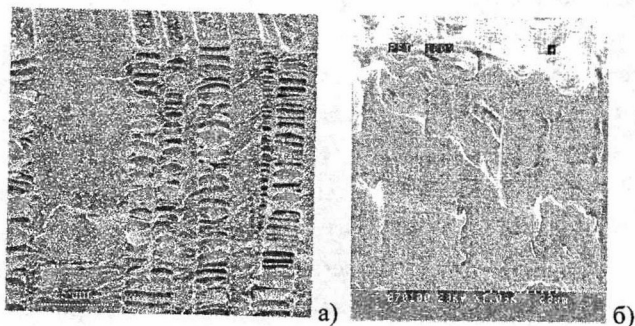


Рис. 5. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в ААС (а) и в растворе ПЭО м.м. 1 млн. (б).

Таким образом, в работе впервые показано, что высокомолекулярный ПЭО способен проникать в формирующуюся пористую структуру крейзов ПЭТФ непосредственно в процессе крейзинга.

При транспорте в нанопористые материалы высокомолекулярных соединений принципиально важным является соотношение между размерами вводимых макромолекул и диаметром пор, а также концентрационный режим полимерного раствора. Диаметр пор в крейзах ПЭТФ, деформированного в ААС, составляет 5-10 нм. Для характеристики исследуемых в работе растворов ПЭО использовали методы динамического светорассеяния и капиллярной вискозиметрии.

Таблица 1. Характеристики ПЭО различной молекулярной массы в этанол-водном растворе: $[\eta]$ – характеристическая вязкость, R_h – гидродинамический радиус клубка, c^* – концентрация кроссовера, ξ – корреляционная длина при концентрации (c) полимера равной 5,5 и 20,0%.

м.м. ПЭО	$[\eta]$, дл/г	c^* , г/100 мл	R_h , нм	ξ при $c=5,5\%$, нм	ξ при $c=20,0\%$, нм
40 тыс.	0,6	1,7	5,2	2,2	0,8
100 тыс.	1,0	1,0	9,2	2,5	1,0
400 тыс.	3,1	0,3	20,0	2,4	0,9
1 млн.	6,6	0,2	53,0	2,4	0,9

Из данных табл. 1 следует, что введение макромолекул ПЭО осуществляется в условиях, когда гидродинамический радиус клубка сопоставим или даже больше диаметра пор в крейзах.

Транспортные свойства гибкоцепных полимеров зависят от концентрации полимера в растворе. Если в разбавленном растворе макромолекулы существуют в виде отдельных изолированных клубков, то в полуразбавленном растворе клубки перекрываются и структура такого раствора представляется в виде флуктуационной сетки зацеплений. Концентрационный режим полимерного раствора определяет его динамические (механизм течения и диффузии) и термодинамические свойства (осмотическое давление). Концентрация кроссовера (c^*), характеризующая переход от разбавленных к полуразбавленным растворам для этанол-водных растворов ПЭО молекулярной массы от 40 тыс. до 1 млн., как видно из данных табл. 1, изменяется от 1,7 до 0,2%. В данной работе для деформирования ПЭТФ использовали растворы ПЭО с концентрацией 5-20%, т.е. полуразбавленные растворы.

Согласно скейлинговым представлениям, важнейшим параметром для описания динамики полуразбавленных растворов гибкоцепных полимеров является корреляционная длина ξ . Корреляционная длина имеет смысл среднего расстояния между двумя последовательными по цепи контактами с другими цепями, а сама макромолекула может быть представлена как цепочка блоков размером ξ . Для полуразбавленных растворов гибкоцепных полимеров как при диффузии под действием градиента концентрации, так и при течении под действием механического поля кинетическим элементом рассматриваемым в акте переноса является не макромолекула как целое, а блоки размером ξ . Для проникновения макромолекул из полуразбавленных растворов в нанометровые поры условием вхождения является выражение $\xi \leq D$, т.е. макромолекулы могут входить в поры, если поперечный размер блока меньше диаметра поры (D).

Как следует из данных табл. 1, используемые в работе растворы ПЭО с концентрацией 5-20% представляют собой полуразбавленные растворы и рассчитанные для всех молекулярных масс и концентраций значения ξ (от 2,5 до 0,9 нм.) меньше, чем диаметр пор в крейзах. Именно по этой причине мы и наблюдаем обнаруженную в работе способность макромолекул ПЭО с м.м. вплоть до 1 млн. проникать в пористую структуру крейзов непосредственно в процессе вытяжки ПЭТФ по механизму крейзинга в полуразбавленных растворах ПЭО.

Второй вопрос, который требует пояснения, связан с количеством ПЭО «захваченного» ПЭТФ в процессе вытяжки. С чем связано увеличение содержания ПЭО в порах по сравнению с окружающим раствором при деформировании ПЭТФ по механизму крейзинга? Можно было полагать, что вследствие конформационных затруднений, испытываемых макромолекулами в порах малого размера, концентрация

полимера в порах будет наоборот ниже, чем в окружающем растворе. Именно такие результаты были получены в работах П. де Жена для макромолекул, находящихся в нанопорах, в предположении отсутствия взаимодействий между вводимым полимером и стенками пор.

Проникновение раствора ПЭО в пористую структуру крейзов в процессе вытяжки ПЭТФ осуществляется под действием значительного отрицательного гидродинамического давления. Является ли дополнительное концентрирование ПЭО в порах особенностью крейзованной структуры ПЭТФ или обусловлено условиями транспорта макромолекул в процессе вытяжки? Для ответа на эти вопросы были проведены исследования по диффузии ПЭО в нанопористую структуру крейзов под действием градиента концентрации. Эксперимент проводили следующим образом, пленки ПЭТФ предварительно деформировали в этанол-водном растворе, не содержащем ПЭО, а затем переносили в растворы ПЭО и выдерживали в течение определенного времени.

На рис. 6 представлены данные по содержанию ПЭО м.м. 40 тыс. и 1 млн. в предварительно крейзованном ПЭТФ в зависимости от времени выдерживания пленок в растворе (кривые 1-3). Для сравнения на этих же графиках пунктиром отмечено содержание ПЭО, вычисленное из предположения полного заполнения пористой структуры крейзов окружающим полимерным раствором, исходя из величины пористости пленок и концентрации полимера в растворе.

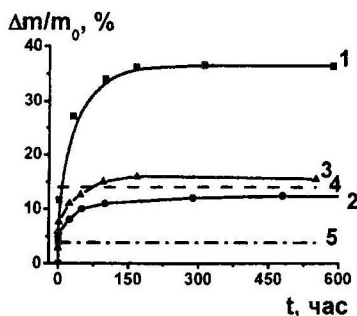


Рис. 6. Зависимость содержания ПЭО ($\Delta m/m_0$) в пленках крейзованного ПЭТФ от времени выдерживания (t) в растворах ПЭО 40 тыс. (1, 2) и 1 млн. (3) с концентрацией 5,5 (2, 3) и 20,0% (1). Прямые 4-5 соответствуют содержанию ПЭО при заполнении пористой структуры ПЭТФ раствором полимера той же концентрации (20% и 5,5% соответственно), что и в объеме.

Хорошо видно, что содержание ПЭО в крейзованном полимере значительно выше, чем в окружающем растворе. Более того, равновесное содержание ПЭО 40 тыс. в ПЭТФ при его проникновении в процессе диффузии под действием градиента концентрации совпало с его содержанием, определенным в процессе вытяжки. Однако время, за которое ПЭО проникает в формирующуюся при вытяжке пористую

структуру (минуты) намного меньше времени достижения равновесного содержания полимера под действием градиента концентрации (сутки).

Возникает вопрос, чем может быть обусловлено концентрирование полимера в порах крейзов наблюдаемое как при сорбции из раствора, так и при течении в развивающуюся нанопористую структуру полимера в процессе его крейзинга? Очевидно, что это связано с особенностями строения крейзов, а именно с их высокоразвитой удельной поверхностью, достигающей величин порядка $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Можно полагать, что в процессе проникновения раствора ПЭО в поры происходит адсорбция макромолекул ПЭО на высокоразвитой поверхности фибриллизованного полимера в крейзах.

Таким образом, общая картина проникновения ПЭО в нанопористую структуру крейзов ПЭТФ в процессе его деформации по механизму крейзинга может быть представлена следующим образом. Раствор ПЭО проникает в пористую структуру крейзов. Это проникновение осуществляется со скоростью зависящей от скорости деформации или точнее от скорости роста крейзов. Одновременно, ПЭО адсорбируется на высокоразвитой поверхности фибриллизованного полимера в крейзах. В результате адсорбции концентрация ПЭО в поровом растворе будет уменьшаться по сравнению с концентрацией ПЭО в окружающем растворе, т.е. возникает градиент концентрации. Это, в свою очередь, должно привести к диффузии макромолекул ПЭО из окружающего раствора в поры. Такая «подпитка» будет осуществляться диффузионным путем и будет приводить к увеличению содержания ПЭО в поровом пространстве по сравнению с окружающим раствором, что и наблюдается в экспериментах. В настоящее время остается не ясным вопрос о причинах высокой скорости «подпитки» ПЭО, успевающей пройти за время деформации ПЭТФ в растворе. Также остается неясным вопрос осуществляется ли эта подпитка диффузионным или другим путем.

Рассмотренный выше процесс проникновения гибкоцепного полимера в нанопористую структуру в затрудненных условиях, когда размер пор соизмерим или меньше гидродинамического радиуса клубка является достаточно сложным. Априори можно предположить, что закономерности такого процесса будут в существенной степени определяться, помимо молекулярной массы и концентрации полимера в растворе, скоростью деформирования ПЭТФ, которая в свою очередь задает скорость течения раствора в крейзах. В этой связи нами были исследованы закономерности крейзинга ПЭТФ в растворах ПЭО разной концентрации и разных молекулярных масс в широком диапазоне скоростей деформации.

На рис. 7 представлены зависимости содержания ПЭО м.м. 100 тыс. в крейзованном ПЭТФ от скорости вытяжки для различных концентраций полимера в растворе (5,5; 9,3 и 18,6%). Как видно на рис. 7, вид кривых, характеризующих зависимость содержания ПЭО от скорости деформирования ПЭТФ, меняется при изменении концентрации вводимого полимера в растворе. На кривых, характеризующих содержание ПЭО в ПЭТФ от скорости вытяжки, можно выделить две области. Так при концентрации ПЭО в растворе 5,5% в области малых скоростей деформирования содержание ПЭО не зависит от скорости растяжения ПЭТФ и уменьшается в области высоких скоростей растяжения (рис. 7, кривая 1). По мере увеличения концентрации полимера в растворе скорость такого перехода сдвигается в область меньших скоростей вытяжки. И, наконец, для раствора ПЭО с концентрацией 18,6% даже в области малых скоростей деформирования наблюдается резкая зависимость содержания ПЭО от скорости растяжения. Итак, с увеличением концентрации ПЭО в растворе переход к области, в которой содержание полимера падает с возрастанием скорости вытяжки, происходит при меньших скоростях деформирования.

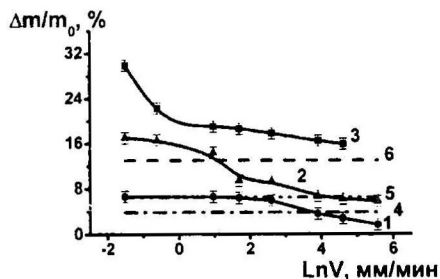


Рис. 7. Зависимость содержания ПЭО 100 тыс. ($\Delta m/m_0$) в ПЭТФ от скорости деформирования ($\ln V$) для концентраций полимера в растворе: 5,5 (1), 9,3 (2) и 18,6% (3). Прямые 4-6 соответствуют содержанию ПЭО при заполнении пористой структуры ПЭТФ раствором полимера той же концентрации (5,5%, 9,3% и 18,6% соответственно), что и в объеме.

Рассмотрим влияние м.м. ПЭО на его содержание в ПЭТФ в широком диапазоне скоростей деформирования. На рис. 8а и 8б представлены данные, характеризующие зависимость содержания ПЭО в ПЭТФ от скорости деформирования для образцов ПЭТФ, деформированных в растворах ПЭО разной молекулярной массы и разной концентрации.

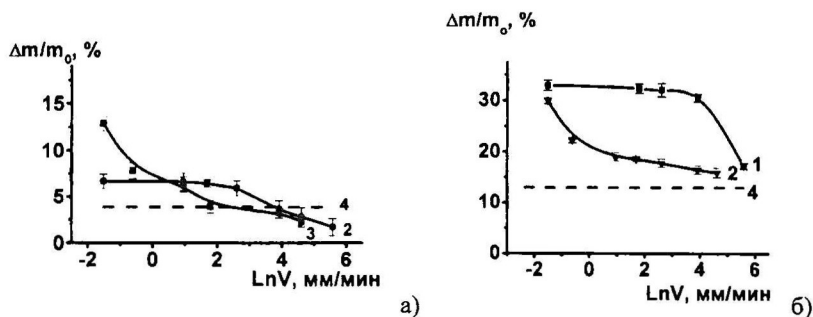


Рис. 8. Зависимость содержания ПЭО ($\Delta m/m_0$) в ПЭТФ от скорости деформирования ($\ln V$) для ПЭО м.м. 40 тыс. (1), 100 тыс. (2), 1 млн. (3) и концентрации ПЭО в растворе 5,5 (а) и 18,6% (б). Прямая 4 соответствует содержанию ПЭО при заполнении пористой структуры ПЭТФ раствором полимера той же концентрации, что и в объеме.

Как видно из данных, представленных на рис. 8, содержание ПЭО в крейзованном полимере существенным образом зависит от м.м. вводимого полимера в растворе. На кривых, характеризующих содержание ПЭО в ПЭТФ от скорости вытяжки, также можно выделить области с различной зависимостью. Так для ПЭО 40 тыс. и 100 тыс. в области малых скоростей деформирования содержание ПЭО не зависит от скорости растяжения ПЭТФ и уменьшается в области высоких скоростей деформирования (рис. 8б, кривая 1; рис. 8а, кривая 2). При этом снижается скорость, при которой наблюдается падение содержания ПЭО в ПЭТФ. Повышение м.м. ПЭО до 1 млн. приводит к тому, что во всем диапазоне исследованных скоростей деформирования содержание вводимого полимера падает с возрастанием скорости вытяжки (рис. 7а, кривая 3). Итак, переход от одной области деформирования к другой наблюдается при достижении некоторой «критической» скорости деформирования и может происходить в довольно широком интервале скоростей. С увеличением как м.м. ПЭО, так и его концентрации в растворе, переход к области, в которой содержание полимера падает с возрастанием скорости вытяжки, происходит при меньших скоростях деформирования.

На рис. 7 и 8 пунктиром отмечены прямые, соответствующие содержанию ПЭО в порах при простом заполнении пористой структуры крейзов тем же раствором, что и в объеме, вычисленные исходя из пористости ПЭТФ и концентрации ПЭО в окружающем растворе. Сопоставление содержания ПЭО в крейзованном ПЭТФ в широком интервале исследованных скоростей деформации со значениями,

вычисленными из предположения о простом заполнении пористой структуры крейзов окружающим раствором, показывает, что зависимость меняется сложным образом. В области малых скоростей вытяжки, когда содержание полимера не зависит от скорости деформирования (область плато для ПЭО 40 тыс. и ПЭО 100 тыс.), содержание ПЭО в порах превышает вычисленное значение и совпадает с данными, полученными в экспериментах по диффузии ПЭО в предварительно крейзованный полимер. По мере увеличения скорости деформирования после достижения определенных «критических» скоростей содержание ПЭО начинает падать до величин равных или ниже вычисленных значений.

Возникает вопрос, с чем может быть связана столь сложная зависимость количества «захваченного» ПЭО от скорости деформирования, молекулярной массы и концентрации вводимого полимера в растворе? Можно предположить, что увеличение скорости деформирования ПЭТФ в растворах ПЭО существенным образом влияет на параметры крейзованной структуры ПЭТФ и в результате на процессы течения растворов ПЭО в пористую структуру крейзов. Для ответа на этот вопрос в работе было проведено систематическое исследование влияния скорости деформирования на механическое поведение ПЭТФ в растворах ПЭО и на параметры возникающей при крейзинге пористой структуры.

На рис. 9 представлены зависимости предела вынужденной эластичности ($\sigma_{вз}$) от скорости растяжения ПЭТФ в растворах ПЭО различной м.м. (кривые 3-5) и в том же этанол-водном растворе без добавки полимера (кривая 2). Для сравнения на этом же рисунке представлена и зависимость $\sigma_{вз}$ от скорости деформирования ПЭТФ на воздухе (кривая 1).

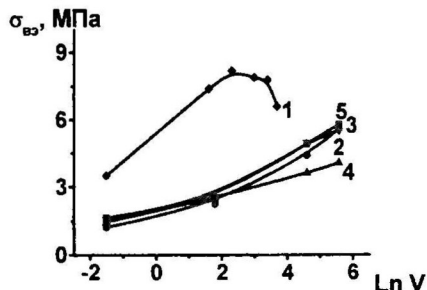


Рис. 9. Зависимость предела вынужденной эластичности ($\sigma_{вз}$) от скорости деформирования ПЭТФ ($\ln V$) на воздухе (1), в этанол - водном растворе (2), в растворах ПЭО м.м. 40 тыс. (3), 400 тыс. (4), 1 млн. (5) с концентрацией 5,5%.

Как видно из приведенных данных, во всей области скоростей растяжения $\sigma_{вз}$ ПЭТФ в полимерном растворе ниже, чем $\sigma_{вз}$ при вытяжке на воздухе, что характерно для деформирования полимеров в ААС по механизму крейзинга. Причем, скоростные

зависимости $\sigma_{вз}$ в полимерном растворе практически совпадает с таковыми для вытяжки в спиртово-водном растворе, не содержащем ПЭО (кривая 2). Это указывает на то, что присутствие полимера в растворе не влияет на эффективность крейзинга.

Подтверждением тому, что деформирование ПЭТФ в растворах ПЭО во всей области исследованных скоростей вытяжки осуществляется по механизму крейзинга, являются и данные по пористости. На рис. 10 представлены зависимости пористости пленок ПЭТФ, деформированных в этанол-водных растворах ПЭО различной молекулярной массы, от скорости растяжения. Как видно из представленных данных, пористость ПЭТФ, деформированного в растворах ПЭО, остается достаточно высокой и не зависит от скорости вытяжки.

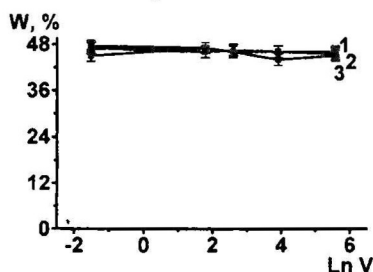


Рис. 10. Зависимость пористости ПЭТФ (W) от скорости вытяжки ($\ln V$) в растворах ПЭО м.м. 40 тыс. (1), 400 тыс. (2), 1 млн. (3).

Можно было предположить, что падение содержания ПЭО с увеличением скорости деформирования связано с уменьшением диаметра пор в крейзах ПЭТФ. Согласно известному правилу $\sigma D = \text{const}$, связывающему диаметр фибрилл и диаметр пор (D) в крейзах с напряжением вытяжки (σ), увеличение напряжения должно привести к уменьшению диаметра пор в крейзах. В связи с этим были экспериментально определены диаметры пор в крейзах ПЭТФ, деформированного в этанол-водной среде с различными скоростями вытяжки. Для характеристики размеров пор в крейзах использовали метод проникания жидкостей под действием градиента давления.

Таблица 2. Эффективные диаметры пор (D), вычисленные с помощью уравнений Пуазейля и Дарси-Хаппеля, для пленок ПЭТФ, деформированных в спиртово-водных растворах с различными скоростями растяжения (V).

V, мм/мин	D, нм	
	по Пуазейлю, нм	по Дарси-Хаппелю, нм
6,0	8,4	8,7
50,0	8,0	8,3
265,5	7,6	7,8

В табл. 2 представлены данные по эффективным диаметрам пор в крейзах в зависимости от скорости вытяжки ПЭТФ в спиртово-водных растворах. Как видно из приведенных данных, увеличение скорости деформирования от 0,2 до 265,0 мм/мин не приводит к заметному изменению диаметра пор в крейзах.

Итак, в выбранных условиях деформирования изменение параметров пористой структуры крейзов не столь значительно и не может определять уменьшение содержания ПЭО с увеличением скорости вытяжки ПЭТФ. Вследствие этого можно полагать, что причина падения содержания ПЭО в крейзованном ПЭТФ с увеличением скорости деформирования связана с изменением механизма течения полимерного раствора в пористую структуру крейзов.

Известно, что при наложении механического поля на полуразбавленные растворы гибкоцепных полимеров при больших скоростях воздействия наблюдается разворачивание макромолекул, их ориентация и ассоциация. Такое поведение макромолекул в потоке может оказывать влияние на фазовые диаграммы полимер-растворитель, смещая температуры фазового разделения. Широко известны примеры фазового разделения в растворах кристаллизующихся гибкоцепных полимеров при наложении механического поля, в том числе и для растворов ПЭО (ПЭО - вода, ПЭО – глицерин-вода и др.).

Проникновение растворов ПЭО в формирующуюся пористую структуру крейзов происходит под действием отрицательного гидродинамического давления. Фактически проникновение растворов ПЭО в поры крейзов происходит в режиме продольного течения, которое как показано в цикле работ С.Я. Френкеля с сотрудниками, в существенной степени облегчает процессы разворачивания и деформации макромолекул и способствует фазовым разделениям.

Эти данные позволяют высказать предположение, что обнаруженное в работе уменьшение содержания ПЭО с увеличением скорости деформации ПЭТФ может быть обусловлено процессами фазового разделения ПЭО в нанопористой структуре крейзов. Т.е. можно предположить, что при увеличении скорости «всасывания» раствора ПЭО в пористую структуру формирующихся крейзов происходит фазовое разделение компонентов в растворе. Следствием такого фазового разделения может быть «закупоривание» пор, что затрудняет дальнейшее проникновение ПЭО и приводит к уменьшению содержания полимера в порах. Очевидно, что при увеличении концентрации ПЭО в исходном растворе и увеличении молекулярной массы ПЭО фазовое разделение будет начинаться при меньших скоростях деформирования, в полном соответствии с выше представленными данными (рис. 7 и 8).

Для исследования общности обнаруженных явлений в работе были проведены эксперименты с использованием полимеров другой природы. С этой целью наряду с ПЭТФ, вытяжка которого происходит по механизму классического крейзинга, использовали ПЭВП, деформируемый по механизму делокализованного крейзинга. Для введения в пористую структуру крейзов наряду с ПЭО использовали другой гибкоцепной полимер с узким м.м. распределением – поливинилпироллидон (ПВП). Было установлено, что во всех случаях содержание вводимого полимера превышало теоретически вычисленное значение, определенное исходя из пористости деформируемого полимера и концентрации окружающего раствора. В результате деформирования ПЭТФ и ПЭВП по механизму крейзинга в растворах высокомолекулярных соединений были получены полимер-полимерные смеси ПЭТФ-ПЭО, ПЭВП-ПЭО, ПЭТФ-ПВП с содержанием второго компонента до 35%.

Таким образом, впервые обнаруженное в работе явление проникновения макромолекул гибкоцепных полимеров в пористую структуру крейзов, образующихся в процессе вытяжки полимеров в растворах высокомолекулярных соединений в ААС по механизму крейзинга, имеет общий характер и может рассматриваться как перспективный метод создания полимер-полимерных смесей.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено, что жидкие олигомеры ПЭГ и ППГ являются адсорбционно-активными средами по отношению к ПЭТФ и ПЭВП и деформирование полимеров в них осуществляется по механизмам классического и делокализованного крейзинга.
2. Впервые установлено, что деформирование ПЭТФ в растворах ПЭО молекулярной массы от 40 тыс. до 1 млн. осуществляется по механизму классического крейзинга, сопровождается проникновением ПЭО в нанопористую структуру крейзов и содержание ПЭО в порах крейзованного полимера оказывается выше, чем в окружающем растворе.
3. Показано, что диффузия ПЭО под действием градиента концентрации в ПЭТФ, предварительно деформированный в ААС по механизму крейзинга, сопровождается его адсорбцией на высокоразвитой поверхности фибриллизованного полимера в крейзах.
4. Установлено, что с увеличением скорости деформирования ПЭТФ в растворах ПЭО наблюдается переход от области, в которой содержание ПЭО постоянно, в область, где оно снижается. Предложено объяснение данного перехода, связанное с фазовым разделением компонентов в растворе под действием механического поля и частичным запечатыванием пористой структуры крейзов.
5. Показана возможность получения новых видов олигомер-полимерных и полимер-полимерных смесей (ПЭТФ-ПЭО, ПЭТФ-ПВП, ПЭВП-ПЭО) на основе полимеров, деформируемых по механизму классического или делокализованного крейзинга в растворах высокомолекулярных соединений.

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях:

1. Yarysheva L.M., **Rukhlya E.G.**, Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Volynskii A.L., Bakeev N.F. Structure of the blends based on solvent-crazed polymers // 45th Microsymposium 69th meeting of P.M.M. «Structure and dynamics of self-organized macromolecular systems». 9-13 July 2006. Prague. Czechia. P31.
2. **Рухля Е.Г.**, Аржакова О.В., Москвина М.А., Волков А.В., Ярышева Л.М., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Олигомер-полимерные смеси на основе полимеров, деформированных в жидких средах по механизму крейзинга // Физико-химия полимеров. Синтез, структура и свойства выпуск 12, сборник научных трудов. 2006. С. 80-84.
3. **Рухля Е.Г.**, Ярышева Л.М., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Олигомер-полимерные смеси на основе ПЭТФ и ПЭВП, деформированных по механизму крейзинга // IV Всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку». 29 января – 2 февраля 2007. Москва. Т. 3. С. 213.

4. Ярышева Л.М., Рухля Е.Г., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Особенности создания нанокомпозитов на основе полимеров, деформированных в жидких средах по механизму крейзинга // IV Всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку». 29 января – 2 февраля 2007. Москва. Т. 3. С. 275.
5. Рухля Е.Г., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Олигомер-полимерные смеси на основе полимеров, деформированных по механизму крейзинга // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2007. Т. 49. № 5. С. 920-925.
6. Rukhlya E.G., Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., and Bakeev N.F. Structure of polymer blends based on solvent-crazed polymers // International Journal of Polymer Analysis and characterization. 2007. V. 12. № 1. P. 65 – 75.
7. Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Использование электронной микроскопии для исследования структуры полимерных смесей на основе крейзованных полимеров. XV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. 4-7 июня 2007. Черногловка. С. 191.
8. Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.. Возможности использования крейзинга полимеров в жидких средах для создания полимерных смесей // Конференция молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем». 23-28 апреля 2007. Карачарово. С. 113.
9. Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. Structure and composition of the blends based on solvent-crazed polymers // Trends in Nanoscience. 2007. February 24-28. Kloster Irsee. Germany. P-30.
10. Ярышева Л.М., Рухля Е.Г., Долгова А.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л. , Бакеев Н.Ф. Универсальный метод получения нанокомпозитов с полимерной матрицей // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 23-28 сентября 2007. Москва. Т. 2. С. 639.
11. Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Включение anomalно большого количества полиэтиленгликоля в процессе вытяжки полиэтилентерефталата в жидких средах // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2007. Т. 49. № 10. С. 1876-1877.
12. Волынский А.Л., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Полимер-полимерные нанокомпозиты на основе крейзованных полимерных матриц // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 5-6. С. 44-54.
13. Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. Features of crazing of polymers in high molecular compound // 13. International Conference polymeric materials 2008. 24-26 September 2008. Halle/Salle. Germany. P1-29.
14. Ярышева Л.М., Рухля Е.Г., Волынский А.Л. , Бакеев Н.Ф. Новый метод получения полимер-полимерных смесей с помощью крейзинга полимеров в жидких средах // I Международная конференция «Фундаментальные наноматериалы и высокочистые вещества». 29 сентября – 3 октября 2008. Суздаль. С. 25.

Подписано в печать 20.11.2008 г.

Печать трафаретная

Заказ № 1287

Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru

